

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 42 30 097 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 30 097.5
22 Anmeldetag: 9. 9. 92
43 Offenlegungstag: 5. 5. 94

51 Int. Cl. 5:
B 29 C 55/10
// B29K 67:00, C08J
9/00, C08L 67:04,
C08J 9/06, 9/14, 9/30,
B65D 65/46

DE 42 30 097 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Sterzel, Hans-Josef, Dr., 6701
Dannstadt-Schauernheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern

57 Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern durch mehrdimensionale dehnungsinduzierte Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, daß vorgeformtes amorphes Polylactid bei 60 bis 150°C unter mehrachsiger Dehnung verformt wird.

DE 42 30 097 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 018/8

4/37

Poly-L-Lactid, Poly-D-Lactid sowie deren Copolymere sind bekannt. Es sind biologisch abbaubare Polymere, bei deren Verrottung keine naturfremden Abbauprodukte, sondern nur Biomasse sowie Kohlendioxid entstehen. Aufgrund dieses Verhaltens hat Polyactid ein großes Potential, besonders im Verpackungsbereich.

Polyactide können außerdem vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden: L-Lactid, D-Lactid, DL-Lactid oder Mischungen davon werden aus Milchsäure erhalten und zu hochmolekularen Produkten ringöffnend und unter Erhalt des asymmetrischen Kohlenstoffatoms polymerisiert.

Die homopolymeren D- und L-Lactide weisen Schmelzpunkte um 1–5°C auf, der Zug-E-Modul liegt bei Raumtemperatur bei 3500–4000 N/mm², die Zugfestigkeit bei 60–70 N/mm², wobei die Gewichtsmittel der Molmassen 50 000 bis 200 000 g/Mol betragen. Die Glasübergangstemperatur liegt bei 50°C.

Allerdings weisen Polyactide für die Verarbeitung einen Nachteil auf: Sie kristallisieren so langsam, daß speziell beim Spritzgießen eine Kühlzeit bis zu mehreren Minuten erforderlich ist, um teilkristalline Formkörper mit entsprechender Formbeständigkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erhalten.

Polyactide können — wie die meisten Polymeren — durch eindimensionale Orientierung zugfester gemacht werden. (DE 16 42 112, DE 16 42 111, DE 14 92 427). Dabei werden Fasern extrudiert und bei Temperaturen von 60 bis 150°C bis zum zehnfachen der ursprünglichen Länge verstreckt. Derartige Fasern werden gewöhnlich als chirurgisches Nahtmaterial verwendet.

Es ist auch bekannt, extrudierte Profile (DE 39 39 363) bei 105 bis 160°C zu strecken. Auch die Herstellung von Schrauben, Stiften und Rohren höherer Längsfestigkeit durch Verstrecken von Polyactiden ist beschrieben (EP 321 176). Derart hergestellte Teile werden als biologisch abbaubare Prothesenteile eingesetzt.

Anders als bei eindimensional verstreckten und belasteten Teilen treten beim Herstellen mehrdimensional zu belastender Teile wie Folien oder Hohlkörpern ernste Probleme dadurch auf, daß die Festigkeit senkrecht zur Verstreckrichtung infolge der molekularen Orientierung leidet, so daß die Teile bei Belastung senkrecht zur Verstreckrichtung auseinanderbrechen oder aufspreißen. Dieser Nachteil wird durch die erfindungsgemäße mehrdimensionale Verstreckung in vorteilhafter Weise behoben.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zu finden, das Polyactid-Formteile, Extrudate oder Halbzeug herzustellen erlaubt mit einer Formbeständigkeit von über 50°C.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß man die Masse bei 180 bis 220°C aufschmilzt, die Schmelze gegebenenfalls unter Formgebung auf 60 bis 150°C abkühlt und in diesem Temperaturbereich dehnt oder reckt, wobei die Masse einer zwei- oder dreidimensionalen Dehnströmung ausgesetzt wird und teilweise kristallisiert.

Dabei muß der Aufenthalt der Masse in den Temperaturbereichen für Schmelzverformung und Dehnung nicht unmittelbar aufeinanderfolgen. Es ist auch möglich, aus der Schmelze durch schnelles Abkühlen auf z. B. unterhalb 40°C zunächst ein amorphes Material herzustellen, dieses bei Raumtemperatur zwischenzulagern, sodann mittels eines Ofens, Dampfbehandlung, Mikrowellenbehandlung oder Infrarotbestrahlung auf

erfindungsgemäße Temperaturen von 60 bis 140°C, z. B. innerhalb von 0,5 bis 2 Minuten zu erwärmen und sodann unter endgültiger Formgebung zu dehnen.

Nach der Erfindung ist es möglich, biologisch abbaubare Folien, Hohlkörper, Becher oder Schäume aus Polyactid herzustellen, die oberhalb deren Glaserweichungstemperatur wärmeformbeständig sind und in allen Richtungen hohe Festigkeit aufweisen.

Zur Herstellung von Folien stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Verarbeitung zur Verfügung:

Die Masse wird bei 190–210°C durch eine Breitschlitzdüse extrudiert. Die extrudierte Folie wird über eine auf 30 bis 40°C geheizte Kühlwalze (chill roll) geleitet, wobei man eine amorphe Folie erhält. Diese Folie wird auf einer weiteren Walze auf 70–130°C erwärmt und dabei von der nachfolgenden Abziehwalze mit der zwei- bis zehnfachen Geschwindigkeit verglichen zur Extrusionsgeschwindigkeit abgezogen.

Simultan zum Abziehen in Längsrichtung greifen Klammern die Folie seitlich und verstrecken das Material um das zwei- bis fünffache. Dabei wird die Temperatur im Bereich von 70 bis 150°C mit Hilfe eines Wärmeluftvorhangs oder einer Infrarotheizung gehalten. Es folgt eine weitere Kühlwalze und danach die Aufwicklung.

Die so erhaltene biaxial verstreckte Folie zeigt keinerlei Neigung, senkrecht zur Längsrichtung aufzuspreißen.

Für höhere Produktionsgeschwindigkeiten bietet sich das gleichzeitige Längsverstrecken und Aufblasen einer Schlauchfolie an. Dabei wird eine Polyactid-Schlauchfolie extrudiert und die Folie beim Abziehen nahe dem Blaswerkzeug stark abgekühlt, wobei die Folie amorph bleibt. Dazu ist es vorteilhaft, die Folie durch ein mit Wasser gekühltes Rohr zu führen. Damit wird auch ein zu frühes und damit nachteiliges Aufblasen unter dem Blasdruck vermieden. In einer weiteren folgenden Zone wird der kalte Schlauch hoher Wandstärke auf 70 bis 150°C aufgeheizt, wobei er unter dem Einfluß des statischen Blasdrucks aufgeblasen wird. Über die Abzugs geschwindigkeit wird das Längsreckverhältnis eingestellt. Der aufgeblasene und längsgereckte Schlauch wird durch ein Klemmgatter gezogen und dabei zusammengelegt und danach wie üblich aufgewickelt.

Hohlkörper aus Polyactid werden gemäß der Erfindung vorzugsweise über das Streckblasverfahren hergestellt. Dazu werden mittels einer Spritzgießmaschine bei einer Massetemperatur von 180 bis 220°C und einer Werkzeugtemperatur unterhalb von 40°C amorphe Vorformlinge hergestellt. Diese werden anschließend (vorzugsweise durch Infrarotbestrahlung) auf 90 bis 130°C erwärmt und sodann unter Verstreckung des Materials in eine Form geblasen.

Entsprechend kann Polyactid auch durch Tiefziehen zu Bechern verarbeitet werden. Man extrudiert eine amorphe Folie durch Abschrecken des Extrudats auf unterhalb von 40°C. Zum Tiefziehen wird die Folie in einer üblichen Tiefziehvorrichtung auf 80 bis 120°C erhitzt und dann mittels eines Tiefziehwerkzeuges verformt. Dabei ist darauf zu achten, daß alle Teile der amorphen Folie um mindestens das zweifache in allen Dimensionen verstreckt werden.

Es ist auch möglich, die amorphe Folie durch Vakuumentiefziehen in die Kavität der Tiefziehform hineinzuziehen. Durch die Kombination von Unterdruck und Tiefziehstempel ist ein hohes Verstreckverhältnis besonders leicht zu erzielen.

Es ist bekannt, Polyactid-Schmelzen in einem Extrusion

der mit fluorierten Schäummitteln wie Difluormethan, 1,1-Difluorethan oder 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan zu versetzen und die Schmelze nach Durchgang durch Düsen zu entspannen und dabei auf zuschäumen (Chemical Abstracts 116 (26): 257043 w). Durch die beim Expandieren des Treibmittels verursachte rasche Abkühlung wird ein amorpher Polylactid-Schaum erhalten.

Erfindungsgemäß biologisch abbaubare Schäume hoher Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit aus Polylactid werden dagegen hergestellt, indem Polylactid, das Keimbildner wie Talkum enthält, in bekannter Weise mit Treibmittel versetzt und bei 80 bis 140°C, vorzugsweise um 100°C aufgeschäumt wird. Man kann in eine Polylactid-Schmelze Treibmittel wie n-Butan, n-Pentan, Cyclopentan, Aceton, Ameisensäuremethylester oder Mischungen davon unter dem entsprechend hohen Dampfdruck einpressen und mit der Schmelze vermischen. Die mit dem Treibmittel beladene Schmelze wird unter die Erweichungstemperatur unter Gegendruck abgeschreckt und man erhält ein treibmittelhaltiges, amorphes Granulat, das beim Erwärmen von 80–140°C unter Verdampfen des Treibmittels expandiert und dabei in erwünschter Weise teilweise kristallisiert. Das Erwärmen kann dabei durch eine entsprechend geheizte Form geschehen, z. B. durch Wasserdampf, in diesem Falle auf ca. 100°C. Dabei tritt noch keine wesentliche Hydrolyse des Polylactids ein, falls das Schäumen auf eine Dauer von unter 5 Minuten begrenzt bleibt. Polare Treibmittel wie Ameisensäuremethylester oder Aceton müssen mit unpolaren wie n-Pentan vermischt werden, um eine vorzeitige Kristallisation der Polylactide unter dem Einfluß polarer Treibmittel möglichst zu vermeiden.

Nach einem anderen Verfahren suspendiert man feines amorphes Polylactid-Granulat mit Abmessungen von ca. 1 mm, das ebenfalls Keimbildner enthält, in Wasser und preßt das Treibmittel bis zu Drucken von 100 bar über eine Zeit von bis zu 10 h auf, wobei die Temperatur weniger als 50°C beträgt. Danach wird wie oben beschrieben entspannt und bei erhöhten Temperaturen unter dehnungsinduzierter Kristallisation geschäumt.

Es ist auch möglich, in das amorphe Polylactid-Granulat bei Raumtemperatur ein flüssiges Treibmittel oder Treibmittelgemisch eindringen zu lassen, dieses dann abzudekantieren und das Granulat anschließend bei erhöhten Temperaturen zu schäumen.

In den nachstehenden Beispielen wird ein Poly-L-Lactid mit einer inhärenten Viskosität von 1,68 eingesetzt, gemessen als 0,51%-ige Lösung in Chloroform bei 25°C. Die amorphe Dichte des Materials, gemessen an einem abgeschreckten Spritzgießteil, Formtemperatur 30°C, beträgt 1,248 g/cm³.

Der kristalline Anteil bei 25°C wird nach der Gleichung

$$W_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

bestimmt, wobei ρ_a die amorphe Dichte, ρ die gemessene Dichte und ρ_c die kristalline Dichte bedeutet. ρ_c beträgt 1,290 g/cm³ und $\rho_a = 1,248$ g/cm³. Ein Maß für die Kristallinität ist auch der Flächenanteil $F_c/(F_c + F_a)$ der kristallinen Röntgenreflexe F_c im Verhältnis zur Summe der Flächen aus kristallinen Reflexen F_c und dem

amorphen Halo F_a .

Beispiel 1

Das eingangs charakterisierte Poly-L-Lactid wird in einem Extruder unter Argon aufgeschmolzen und durch eine Breitschlitzdüse zu einer 100 µm starken Folie extrudiert. Vom Einzug her betragen die Temperaturen der vier Heizzonen 210, 200, 200 und 190°C.

Die extrudierte Folie wird auf 25°C abgekühlt (Kühlwalze) und mittels einer zweiten Walze auf 100°C erwärmt. Die Abzugsgeschwindigkeit der dritten Walze beträgt das 5,5-fache der Geschwindigkeit der Kühlwalze. Mit beweglichen Klammern wird die Folie senkrecht zur Extrusionsrichtung um das 2,8-fache verstreckt. Ihr kristalliner Anteil beträgt danach 48%. Die amorphe Folie weist bei 25°C eine Zugfestigkeit von 65 N/mm² auf. Die erfindungsgemäß biaxial gerechte Folie weist in Extrusionsrichtung 260 N/mm² und senkrecht dazu 205 N/mm² Zugfestigkeit auf.

Beispiel 2

Das eingangs charakterisierte Poly-L-Lactid wird mit einer Massetemperatur von 200°C unter Argon in eine auf 30°C gekühlte Form gespritzt und so amorphe Vorformlinge mit einem Innendurchmesser von 20 mm, einer Länge von 120 mm sowie einer Wandstärke von 2,5 mm mit halbkugelförmigem Boden und einem Bund am offenen Ende erhalten. Die Vorformlinge wurden über einen Infrarotstrahler auf 100°C erhitzt in eine Flaschenform überführt, die Form geschlossen, der Vorformling mittels Preßluft aufgeblasen und nach 40 Sekunden die Form geöffnet und eine entsprechende Flasche entformt.

Je nach Reckverhältnis betrug der kristalline Anteil des Poly-L-Lactids am Bund 4%, am Bauch 60% und am Boden 21%. Die Flasche konnte mit 90°C heißem Wasser gefüllt werden, ohne sich zu verziehen.

Beispiel 3

Aus dem eingangs charakterisierten Poly-L-Lactid wurden unter Argon bei 200°C Massetemperatur durch Breitschlitzextrusion amorphe Platten mit 1,9 mm Dicke hergestellt. Die Platten wurden zurecht geschnitten, mit einem Infrarotstrahler auf ca. 100°C gebracht und danach in einer Becherform mittels Vakuum tiefgezogen. Es wurden konische Becher mit einem oberen Durchmesser von 50 mm, Bodendurchmesser 37 mm und einer Mantellänge von 70 mm hergestellt. Der kristalline Anteil betrug am offenen Rand 15%, in der mittleren Höhe 31% und an der Bodenmitte 17%. Der Becher konnte ohne Verzug mit 90°C heißem Wasser gefüllt werden.

Beispiel 4

5 kg Granulat des eingangs charakterisierten Poly-L-Lactids werden mit 20 g Talkum "IT-Extra" bepodert, gemischt und danach die Mischung in einem Extruder unter Argon bei 200°C aufgeschmolzen, die Schmelze über Knetelemente geschert, danach durch Düsen extrudiert und die dabei erhaltenen Stränge in einem Wasserbad zu amorphem Material abgeschreckt. Der Düsendurchmesser betrug 1,5 mm. Die Drehzahl des Abschlagmessers und die Abzugsgeschwindigkeit der sich anschließenden Granuliermaschine waren so aufeinander abgestimmt, daß ein Granulat mit ca. 1 mm Durch-

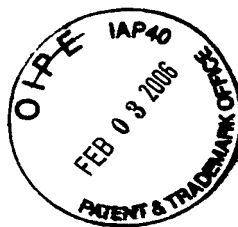
messer und ca. 1,5 mm Länge erhalten wurde.

Das Granulat wurde 2 h bei 40°C im Vakuum getrocknet. 100 g des Granulats wurden bei 20°C mit einer Mischung aus 60 Vol-% Ameisensäuremethylester und 40 Vol-% n-Pentan imprägniert, indem das Granulat ca. 10 h in der Treibmittelmischung unter Rühren belassen wurde.

Sodann wurde das mit der Treibmittelmischung imprägnierte Poly-L-Lactid-Granulat in eine quaderförmige Form mit 2 Liter Volumen gefüllt. Die Form war mit je einem Ein- und Auslaßstutzen für Dampf versehen. Nach Verschließen der Form wurde Dampf mit einer Temperatur von 100°C durchgeleitet, wobei das Granulat aufschäumte; nach 3 min Dampfdurchgang wurde die Dampfzufuhr unterbrochen und der entstandene Polylactid-Schaumblock entformt. Nach Messungen der Dichte betrug der kristalline Anteil des Materials ca. 30%. Der Schaum wurde bei 100°C nicht weich.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Polylactid-Formkörpern durch mehrdimensionale dehnungsinduzierte Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, daß vorgeformtes amorphes Polylactid bei 60 bis 150°C unter mehrachsiger Dehnung verformt wird.



20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY